

AVALIAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE SÓDIO E POTÁSSIO EM GLICERINA OBTIDA COMO CO-PRODUTO DE PROCESSO DO BODIESEL

PINTOS, MARCIA ELIZABETH DE MATTOS¹; MAHMOUD, TALAL SULEIMAN¹; VIEIRA, MARIANA ANTUNES².

¹Universidade Federal de Pelotas (UFPeL) - marciaemp@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas (UFPeL) – maryanavieira@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O principal co-produto obtido durante o processo de produção do biodiesel é a glicerina (também chamada de glicerina bruta). Para cada 90 m³ de biodiesel produzido são gerados cerca de 10 m³ de glicerina, o que produz um novo problema relacionado à disposição e utilização deste co-produto. A glicerina bruta que é obtida apresenta uma série de impurezas orgânicas (ácidos graxos e álcool) e inorgânicas (metais como Na, K, Ca, Cu, Mg, etc.) que podem ser oriundas do uso de catalisadores no processo de produção do biodiesel e também da própria matéria-prima utilizada. Estas impurezas podem inviabilizar o uso da glicerina na indústria de cosméticos, farmacêutica e também na de alimentos (MOTA E PESTANA, 2011).

Assim, atualmente, observa-se uma preocupação crescente em reaproveitar os produtos, baseando-se em aspectos de sustentabilidade, e a glicerina oriunda do processo de biodiesel entra neste contexto, pois a mesma pode ser reaproveitada desde que seja purificada e que ocorra um controle minucioso dos seus constituintes para destiná-la a um uso mais adequado (MOTA E PESTANA, 2011).

Na obtenção da glicerina bruta, sua separação do biodiesel ocorre primeiramente por meio de uma lavagem com água, seguida de acidificação e remoção do álcool residual (KNOTHE et al., 2006). Neste procedimento, grande parte de impurezas orgânicas e inorgânicas são juntamente carregadas do biodiesel para a glicerina, sobretudo resíduos dos catalisadores alcalinos NaOH e KOH amplamente utilizados (BARROS et al., 2012).

Na determinação de metais em óleos vegetais e biodiesel, a natureza orgânica da matriz e as altas viscosidades características requerem o emprego de procedimentos de preparo das amostras para sua adequada introdução nos instrumentos, visando a obtenção de uma solução límpida e de baixa viscosidade na qual os analitos estão disponíveis para serem quantificados. (LEPRI et al., 2011)

O emprego do método de diluição direta de amostras oleosas num solvente apropriado podem resolver estes problemas e geralmente são procedimentos rápidos e simples (LEPRI et al., 2011). Entretanto, o emprego de solventes como o querosene, xileno, tolueno, requerem o uso de padrões organometálicos para a calibração, e são instáveis, voláteis e caros. A adição de um solvente orgânico, quer puro ou misturado com água, também pode mudar as propriedades físicas da solução, podendo causar interferências durante a análise. Assim, na redução destes problemas têm sido empregados na diluição direta, os álcoois de cadeia curta como etanol e propanol (BARROS et al. 2012).

Como a glicerina bruta oriunda do processo de produção do biodiesel não é solúvel em água, pois apresenta quantidades consideráveis de material particulado, gotas de óleo e esses materiais podem inviabilizar a sua completa solubilização e dificultar a introdução no instrumento de análise, este trabalho teve por objetivo avaliar a diluição direta com etanol e propanol como método de preparo de amostras de glicerina bruta para posterior determinação de Na e K pela técnica de espectrometria de emissão atômica com chama (FAES).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Instrumentação

Para a determinação de Na e K foi utilizado um fotômetro de chama (Modelo: B462- MICRONAL[®], São Paulo, SP, Brasil), operando com chama de gás butano (GLP), e taxa de aspiração da amostra de 1 mL min^{-1} ; ar comprimido: 9 L min^{-1} , à uma pressão de 1 kgf cm^{-2} . Para as pesagens foi utilizada uma balança analítica (modelo AR 2140 - Adventurer[™]). Para a calcinação das amostras, foi utilizado um forno mufla (SP Labor- Modelo: SP-1200DRP7 - Brasil).

2.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Foram utilizados padrões inorgânicos de Na e K preparados em meio aquoso a partir da solução estoque de $10\,000 \text{ mg L}^{-1}$ (Fluka, Buchs, Alemanha). Para os estudos de calibração, foram utilizadas gliceras comerciais (85% - Merck, e 99,5%-Synth) e anti-espumante Antifoam A (Fluka, Buchs, Alemanha). Os solventes orgânicos empregados foram: etanol P.A. 37%, n-propanol, butanol e metanol (Synth, Brasil) e água deionizada.

Foram utilizadas três amostras de glicerina bruta, uma amostra de glicerina processada (líquida, altamente viscosa e de coloração escura); e uma amostra mais pura (líquida, transparente, mas contendo pequena quantidade de material oleoso em suspensão), todas obtidas de diferentes plantas de biodiesel do Rio Grande do Sul.

2.3. Preparo das curvas de calibração e amostras

Foram preparadas curvas de calibração externa para Na e K com padrões aquosos com concentrações variando entre $0,1$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de cada analito. Também, foram preparadas curvas de calibração utilizando glicerina comercial 85% ou 99,5% (calibração do tipo *matrix-matching*). Para cada curva, cerca de $0,5 \text{ g}$ de glicerina foi usada, seguindo da adição dos padrões aquosos em diferentes concentrações e o volume final de 10 mL foi completado com água, etanol ou propanol. A faixa linear de trabalho foi a mesma empregada na curva de calibração externa.

Para o preparo das amostras, cerca de $0,5 \text{ g}$ de glicerina foram pesadas em tubos graduados de polipropileno de 14 mL , seguidos da adição de etanol ou n-propanol até o volume final de 10 mL . A solubilidade das amostras em meio de butanol e metanol foi avaliada, no entanto, os resultados obtidos demonstraram

que estes não solubilizam a amostra. Por esta razão, os mesmos não foram empregados.

Para o processo de mineralização das amostras, primeiramente fez-se a calcinação em forno mufla. Aproximadamente 1 g de amostra de glicerina (n=3) foi pesada diretamente em béqueres (Pirex®). As amostras foram levadas à mufla para calcinação segundo o programa de temperatura otimizado: aquecimento lento e gradual da amostra até 300 °C, usando uma rampa de aquecimento igual a 50 °C/30 min. Quando a temperatura de 300 °C foi atingida, o aquecimento foi acelerado (cerca de 100 °C /15 min) até atingir a temperatura de 550 °C, onde permaneceu pelo menos por 5h até a completa formação das cinzas. Após, os béqueres foram colocados no dessecador para resfriamento e as cinzas resultantes foram solubilizadas em HCl 1 mol L⁻¹ até um volume final de 50 mL.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, foram realizados testes de solubilidade das amostras reais de glicerina em diferentes álcoois (metanol, etanol, n-propanol e butanol) visto que a glicerina oriunda do processo de biodiesel é insolúvel em água. De acordo com os testes realizados, os melhores resultados de solubilização foram obtidos utilizando o etanol e o propanol.

A avaliação dos efeitos de matriz na etapa de introdução da amostra no instrumento foi obtida pela comparação entre as sensibilidades obtidas por calibração externa e calibração com ajuste de matriz. Na Tabela 1, são apresentados os principais parâmetros de mérito obtidos para a curva de calibração externa apenas na presença de etanol ou n-propanol e para as curvas de calibração usando a glicerina comercial.

Tabela 1: Parâmetros de mérito para as curvas de calibração externa e curvas de calibração com glicerina comercial em meios etanol e propanol

	Calibração externa				Calibração tipo <i>matrix-matching</i>			
	Etanol		n-propanol		Etanol*		propanol*	
Analito	Inclinação (L mg ⁻¹)	R	Inclinação (L mg ⁻¹)	R	Inclinação (L mg ⁻¹)	R	Inclinação (L mg ⁻¹)	R
Na	0,2247	0,998	0,3427	0,999	0,2053	0,998	0,3329	0,999
K	0,2157	0,996	0,3128	0,999	0,1957	0,998	0,2877	0,999

*com glicerina comercial 99,5%.

Os resultados obtidos com as matrizes estudadas mostraram a necessidade de se utilizar a curva de calibração do tipo *matrix-matching*, haja vista os efeitos observados como resposta instrumental, embora a sensibilidade obtida tenha sido um pouco menor. Ainda, de acordo com os valores de parâmetros de mérito obtidos, a diluição direta com propanol apresentou melhores resultados, embora os resultados apresentados usando a diluição direta com etanol foram concordantes. Os limites de detecção (LD) obtidos para Na e K, em mg L⁻¹ usando *matrix-matching*, foram 0,09 mg L⁻¹ e 0,04 mg L⁻¹ para a curva em meio de etanol e 0,05 mg L⁻¹ e 0,03 mg L⁻¹ para em meio de propanol, respectivamente.

Após a avaliação de desempenho do método, foram analisadas 3 amostras de glicerina bruta e os resultados obtidos para Na ficaram acima de 5 mg L⁻¹. Para K, os valores obtidos ficaram ao redor de 1,0 mg L⁻¹. Para a avaliação da

exatidão do método, as amostras de glicerina já foram mineralizadas e os resultados de concentração de Na e K obtidos serão comparados com os valores encontrados nas amostras diluídas em meio de etanol e propanol. Estes estudos ainda estão em fase de conclusão.

4. CONCLUSÕES

O procedimento proposto mostrou ser uma alternativa simples, rápida e direta de preparação de amostras para determinação de metais Na e K em glicerina obtida como co-produto da produção do biodiesel. Posteriormente, esta metodologia será aplicada para a determinação de Ca e Mg em amostras de glicerina.

O emprego do método de diluição direta com os álcoois de cadeia curta etanol e propanol, além de ter se mostrado adequado para a solubilização das amostras, não requer o emprego dos padrões organometálicos para a calibração.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção do Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 416-425, 2011.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2006.

BARROS, I.; OLIVEIRA, A. P.; DE MAGALHÃES, M. R. L.; VILLA, R. D. Determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry, with dissolution in ethanol as a single sample preparation step. **Fuel**, v. 93, p. 381-384, 2012.

LEPRI, F. G.; CHAVES, E. S.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; CURTIUS, A. J.; OLIVEIRA, L. C. C. de; CAMPOS, R. C. Determination of Trace Elements in Vegetable Oils and Biodiesel by Atomic Spectrometric Techniques – A Review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, p. 175-202, 2011.